

10 / 537161  
PCT/JP03/15951

12.12.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

31 MAY 2005

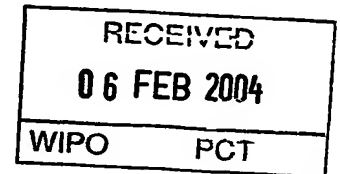
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年12月13日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-363133  
[ST. 10/C]: [JP2002-363133]

出 願 人  
Applicant(s): キヤノン株式会社

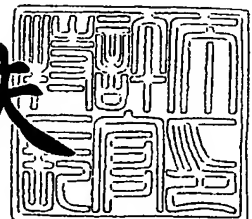


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 1月22日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3112431

【書類名】 特許願  
【整理番号】 226580  
【提出日】 平成14年12月13日  
【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 35/00  
G01K 7/00  
B81C 5/00  
B82B 1/00  
B82B 3/00

【発明の名称】 熱電変換素子及びその製造方法

【請求項の数】 20

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 福谷 和彦

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 宮田 浩克

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 小川 美紀

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 栗山 朗

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 大倉 央

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 オットー・アルブレヒト

## 【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代表者】 御手洗 富士夫

## 【代理人】

【識別番号】 100065385

【弁理士】

【氏名又は名称】 山下 穰平

【電話番号】 03-3431-1831

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100122921

【弁理士】

【氏名又は名称】 志村 博

【電話番号】 03-3431-1831

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010700

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0213163

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱電変換素子及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 柱状の部材と該柱状の部材を取り囲む領域を含む構造体を用意する工程、該構造体から該柱状の部材を除去して多孔質体を形成する工程、及び該多孔質体に熱電変換可能な材料を導入する工程を有することを特徴とする熱電変換素子の製造方法。

【請求項 2】 前記構造体は、第1の材料を含み構成される前記柱状の部材が、第2の材料を含み構成される前記領域に取り囲まれており、且つ該構造体には該第2の材料が、該第1の材料と第2の材料の全量に対して20atomic%以上70atomic%以下の割合で含まれている請求項1記載の熱電変換素子の製造方法。

【請求項 3】 柱状の部材とそれを取り囲む領域を含み構成される構造体から、該柱状の部材を除去して得られる多孔質体に熱電変換可能な材料を導入して得られることを特徴とする熱電変換素子。

【請求項 4】 前記構造体は、第1の材料を含み構成される前記柱状の部材が、第2の材料を含み構成される前記領域に取り囲まれており、且つ該構造体には該第2の材料が、該第1の材料と第2の材料の全量に対して20atomic%以上70atomic%以下の割合で含まれている請求項3記載の熱電変換素子。

【請求項 5】 柱状構造体を有する熱電変換材料であって、  
該柱状構造体は、第一の成分を含み構成される柱状物質が該第一の成分と共晶を形成し得る第二の成分を含み構成される部材中に分散している構造体から該柱状物質を除去して形成される柱状の空孔を有する多孔体と、該多孔体の該空孔内に導入された熱電変換可能な半導体材料とを有することを特徴とする熱電変換材料。

【請求項 6】 柱状構造体を有する熱電変換材料であって、  
該柱状構造体は、第一の成分を含み構成される柱状物質が該第一の成分と共晶を形成し得る第二の成分を含み構成される部材中に分散している構造体から該柱状物質を除去して形成される柱状の空孔を有する多孔体を用いて該空孔内に熱電

変換可能な半導体材料を導入した後に該多孔体を除去して得られる該半導体材料を有することを特徴とする熱電変換材料。

【請求項 7】 前記多孔体が薄膜状である請求項 5 又は 6 に記載の熱電変換材料。

【請求項 8】 前記柱状構造体は、前記多孔体に化学的処理を施した後、前記空孔内に前記半導体材料を導入して得られる請求項 5 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の熱電変換材料。

【請求項 9】 前記化学的処理が酸化処理である請求項 8 記載の熱電変換材料。

【請求項 10】 前記柱状物質がアルミニウムであり、前記部材がシリコンであって、且つ前記構造体におけるシリコンの割合が 20 atomic% 以上 70 atomic% 以下の範囲にある請求項 5 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の熱電変換材料。

【請求項 11】 前記柱状物質がアルミニウムであり、前記部材がゲルマニウムであって、且つ前記構造体におけるゲルマニウムの割合が 20 atomic% 以上 70 atomic% 以下の範囲にある請求項 5 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の熱電変換材料。

【請求項 12】 前記多孔体の主成分がシリコンである請求項 5 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の熱電変換材料。

【請求項 13】 前記多孔体の主成分がゲルマニウムである請求項 5 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の熱電変換材料。

【請求項 14】 前記柱状構造体の直径が 0.5 nm 以上 15 nm 以下である請求項 5 乃至 13 のいずれか 1 項に記載の熱電変換材料。

【請求項 15】 前記柱状構造体の間隔が 5 nm 以上 20 nm 以下である請求項 5 乃至 14 のいずれか 1 項に記載の熱電変換材料。

【請求項 16】 前記柱状物質の一部は結晶性物質であり、前記部材は非晶質物質である請求項 5 乃至 15 のいずれか 1 項に記載の熱電変換材料。

【請求項 17】 第一の成分を含み構成される柱状物質が、該第一の成分と共晶を形成し得る第二の成分を含み構成される部材中に分散している構造体を用意する工程、該柱状物質を除去する除去工程、及び該除去工程により得られる柱

状の空孔を有する多孔体の該空孔内に半導体材料を導入する導入工程を有することを特徴とする熱電変換材料の製造方法。

【請求項 18】 前記除去工程後、前記多孔体に化学的处理を施す工程を有する請求項 17 に記載の熱電変換材料の製造方法。

【請求項 19】 前記化学的处理は、酸化処理である請求項 17 に記載の熱電変換材料の製造方法。

【請求項 20】 前記導入工程が、電着である請求項 17 乃至 19 のいずれか 1 項に記載の熱電変換材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な構造を有する熱電変換材料及びその製造方法に係り、特に、熱から電気への変換又は電気から熱への変換を行う熱電変換素子において、高い熱電変換指数を有する新規な構成を有する熱電変換材料とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

理論的な計算から、熱電変換材料をナノワイヤ化（量子細線化）とすることで、バルク状態の熱電変換材料と比べて、熱電変換指数が増加することが知られている。その大きな理由としては、材料を 1 次元化することにより発生する量子効果により、状態密度が変化することで、バルクに比べて高いゼーベック係数  $\alpha$  が観測されるからである。

【0003】

熱電物質の指標として一般的に使われている性能指数  $Z$  は、

$$Z = \alpha^2 / \chi \rho \quad (1)$$

と定義されている。ここで、 $\alpha$  がゼーベック係数であり、 $\chi$  が熱伝導率であり、 $\rho$  が抵抗率である。この式からあきらかなように、ゼーベック係数  $\alpha$  が増加すれば、性能指数  $Z$  は増加する。

【0004】

そこで、性能指数 $Z$ を増加させる為に、様々な熱電物質（半導体材料）をナノワイヤ化（量子細線化）することが求められていた。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明では、ナノワイヤ化可能な新規構造体を利用した熱電変換素子、及びその製造方法等を提供することを目的としている。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明に係る熱電変換素子の製造方法は、柱状の部材と該柱状の部材を取り囲む領域を含む構造体を用意する工程、該構造体から該柱状の部材を除去して多孔質体を形成する工程、及び該多孔質体に熱電変換可能な材料を導入する工程を有することを特徴とする。また、本発明に係る熱電変換素子は、柱状の部材とそれを取り囲む領域を含み構成される構造体から、該柱状の部材を除去して得られる多孔質体に熱電変換可能な材料を導入して得られることを特徴とする。

#### 【0007】

ここで、前記構造体は、第1の材料を含み構成される前記柱状の部材が、第2の材料を含み構成される前記領域に取り囲まれており、且つ該構造体には該第2の材料が、該第1の材料と第2の材料の全量に対して20atomic%以上70atomic%以下の割合で含まれていることがよい。特に、前記多孔質体の細孔径が20nm以下、及び/または細孔間隔が30nmであるのがよい。

#### 【0008】

上記目的を達成するため、本発明の第1の側面では、柱状構造体を有する熱電変換材料であって、該柱状構造体は、第一の成分を含み構成される柱状物質が該第一の成分と共晶を形成し得る第二の成分を含み構成される部材中に分散している構造体から該柱状物質を除去して形成される柱状の空孔を有する多孔体（多孔質体）と、該多孔体の該空孔内に導入された熱電変換可能な半導体材料とを有することを特徴とする。

#### 【0009】

また、本発明の第2の側面では、柱状構造体を有する熱電変換材料であって、



該柱状構造体は、第一の成分を含み構成される柱状物質が該第一の成分と共晶を形成し得る第二の成分を含み構成される部材中に分散している構造体から該柱状物質を除去して形成される柱状の空孔を有する多孔体を用いて該空孔内に熱電変換可能な半導体材料を導入した後に該多孔体を除去して得られる該半導体材料を有することを特徴とする。

#### 【0010】

前記多孔体が、薄膜状であるであることが望ましい。

#### 【0011】

本発明によれば、第一の成分を含み構成される柱状物質が、第一の成分と共晶を形成し得る第二の成分を含み構成される部材中に分散している構造体から、該柱状物質を除去して形成されている多孔体を用いることにより、熱電物質ナノワイヤを形成できる。

#### 【0012】

本発明において、前記多孔体に化学的処理を施した後、前記空孔内に前記半導体材料を導入しても良い。また、前記化学的処理が酸化処理であることが望ましい。このように、前記多孔体を化学的処理（酸化処理）することで、多孔体を化学的に安定化させることが可能となる。

#### 【0013】

本発明において、前記柱状物質がアルミニウムであり、前記部材がシリコンであって、且つ前記構造体におけるシリコンの割合が20 atomic%以上70 atomic%以下の範囲にあるか、あるいは、前記柱状物質がアルミニウムであり、前記部材がゲルマニウムであって、且つ前記構造体におけるゲルマニウムの割合が20 atomic%以上70 atomic%以下の範囲にあることが好ましい。

#### 【0014】

本発明において、前記多孔体の主成分がシリコンあるいはゲルマニウムあるいはシリコンとゲルマニウムの複合体であることが望ましい。このような材料構成をとることで、熱電物質ナノワイヤを形成できる。

#### 【0015】

前記柱状構造体の直径は、0.5 nm以上15 nm以下であることが望ましい

。このような細孔径にすることで、より高い熱電性能指数を達成できる。

【0016】

前記柱状構造体の間隔は、5 nm以上20 nm以下であることが望ましい。このような間隔にすることで、より高密度に熱電物質ナノワイヤを形成できる。

【0017】

前記柱状物質の一部は、結晶性物質であり、前記部材は、非晶質物質であることが望ましい。

【0018】

本発明に係る熱電変換材料の製造方法は、第一の成分を含み構成される柱状物質が、第一の成分と共晶を形成し得る第二の成分を含み構成される部材中に分散している構造体を用意する工程、該柱状物質を除去する除去工程、及び該除去工程により得られる柱状の空孔を有する多孔体の該空孔内に半導体材料を導入する導入工程を有することを特徴とする。

【0019】

前記導入工程後、前記部材を除去する工程を有しても良い。さらに、前記除去工程後、前記多孔体に化学的処理を施す工程を有しても良い。さらに、前記化学的処理とは、酸化処理であることが望ましいし、前記除去工程が、エッチングであることが望ましい。また、前記導入工程が、電着であることが好ましい。

【0020】

前記半導体材料は、典型的にはBiSbやBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>などのBi、Sb、Te、Seから構成される合金系結晶であるが、これに限定されるわけではなく、すでにバルク状態の熱電変換材料として使用されている様々な材料を用いることが可能である。

【0021】

本発明を成すに至った経緯について説明すると、本発明者らは、アルミニウムを用いた微細構造体に関して研究を進めていたところ、たまたま下記のような知見に至った。

【0022】

即ち、スパッタリング法などの非平衡状態で材料を形成する成膜方法により、

基板上にアルミニウムの膜を形成する際に、シリコン及びゲルマニウムを添加したところ所定条件下では自己形成的に柱状構造のアルミニウムがシリコンあるいはゲルマニウムあるいはシリコンとゲルマニウムの混合体の中に形成される場合があることを見出したのである。また、その柱状構造のアルミニウムが形成された膜をシリコンあるいはゲルマニウムあるいはシリコンとゲルマニウムの複合体よりも、アルミニウムを優先的に溶かす溶液に浸すことで、アルミニウムの陽極酸化では形成できない細孔径及び成功密度をもった多孔体が形成できることが分かった。

#### 【0023】

さらに、形成された多孔体を酸化処理することで、多孔体を構成する材料を酸化物に変化させることができることが分かった。

#### 【0024】

そこで、本発明者らは上記知見に基づき鋭意研究を進め、本発明を成すに至ったものである。

#### 【0025】

なお、シリコンあるいはゲルマニウムの量をアルミニウムとシリコンの全量に対して、20～70 atomic%にしたアルミニウムシリコン膜あるいはアルミニウムゲルマニウム膜を形成する理由は、この範囲のみでアルミニウムが柱状形状をしたナノ構造体を形成するからである。つまり、シリコン（あるいはゲルマニウム）の量がアルミニウムとシリコン（あるいはゲルマニウム）の全量に対して20 atomic%未満の場合は、アルミニウムを含む柱状構造体を形成しない。一方、シリコン（あるいはゲルマニウム）の量がアルミニウムとシリコン（あるいはゲルマニウム）の全量に対して70 atomic%を越える場合は、通常の電子顕微鏡ではアルミニウムを含む柱状構造体を確認できないからである。

#### 【0026】

また、このようなシリコン（あるいはシリコン酸化物）あるいはゲルマニウム（ゲルマニウム酸化物）から成る多孔体に、電着法などにより、半導体材料を導入することで、径の小さい（例えば、0.5 nm以上15 nm未満）ナノワイヤを高密度（例えば、ナノワイヤ同士の間隔が5 nm以上20 nm未満）に形成で

きる。なお、ナノワイヤを形成した後に、多孔体の部材であるシリコン（あるいはシリコン酸化物）あるいはゲルマニウム（ゲルマニウム酸化物）を除去することも可能である。

#### 【0027】

以下、上記多孔体の母材となる構造体について説明を加える。

#### 【0028】

本発明で適用される構造体は、第1の成分と第2の成分を含み構成される構造体であって、該第1の成分を含み構成される柱状物質（柱状の部材）が、該第2の成分を含み構成される部材（領域）に取り囲まれているものである。この構成では、該構造体には該第2の成分が、該第1の成分と第2の成分の全量に対して20 atomic%以上70 atomic%以下の割合で含まれていることが望ましい。

#### 【0029】

上記割合は、前記構造体を構成する前記第1の成分と第2の成分の全量に対する前記第2の成分の割合のことであり、好ましくは25 atomic%以上65 atomic%以下、より好ましくは30 atomic%以上60 atomic%以下である。

#### 【0030】

なお、前記柱状物質は、実質的に柱状形状が実現していればよく、例えば柱状物質の成分として第2の成分が含まれていてもよいし、前記部材に第1の成分が含まれていてもよい。例えば、前記領域に第1の材料（例えばアルミニウム）が1%以上20%以下含まれていてもよい。また、前記柱状物質やその周囲の部材に酸素、アルゴン、窒素、水素などが少量含まれていてもよい。

#### 【0031】

上記割合は、例えば誘導結合型プラズマ発光分析法で定量分析することにより得られる。atomic%を単位として用いているが、wt%を単位として用いる場合には、20 atomic%以上70 atomic%以下とは、20.65 wt%以上70.84 wt%以下となる（Alの原子量を26.982、Siの原子量を28.086として換算している）。

#### 【0032】

前記第1及び第2の成分としては、両者の成分系相平衡図において、共晶点を

有する材料（いわゆる共晶系の材料）であることが好ましい。特に共晶点が300℃以上好ましくは400℃以上であるのがよい。なお、第1の成分と第2の成分として好ましい組み合わせとしては、第1の成分としてAlを用い、第2の成分としてSiを用いる形態、第1の成分としてAlを用い、第2の成分としてGeを用いる形態、あるいは第1の成分としてAlを用い、第2の成分として $Si_xGe_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ )を用いるのが好ましい。

#### 【0033】

前記柱状物質の平面形状は、円形あるいは楕円形状である。前記構造体には、前記第2の成分を含み構成されるマトリックス中に複数の前記柱状物質が分散していることになる。柱状物質の径（平面形状が円の場合は直径）は、主として前記構造体の組成（即ち、前記第2の成分の割合）に応じて制御可能であるが、その平均径は、0.5nm以上50nm以下、好ましくは1nm以上20nm未満、さらに好ましくは2nm以上10nm以下である。楕円等の場合は、最も長い外径部が、上記範囲内であればよい。ここで平均径とは、例えば、実際のSEM写真（約100nm×70nmの範囲）で観察される柱状の部分で、その写真から直接、あるいはコンピュータで画像処理して、導出される値である。

#### 【0034】

また、複数の柱状物質間の中心間距離2Rは、2nm以上30nm以下、好ましくは5nm以上20nm以下、更に好ましくは5nm以上15nm以下である。勿論、中心間距離の下限として上記2Rは、柱状物質どうしが接触しない間隔は最低限備えている必要がある。

#### 【0035】

前記構造体は、膜状の構造体であることが好ましく、かかる場合、前記柱状の部材は膜の面内方向に対して略垂直になるように前記第2の成分を含み構成されるマトリックス中に分散していることになる。膜状構造体の膜厚としては、特に限定されるものではないが、1nm～100μmの範囲で適用できる。プロセス時間等を考慮してより現実的な膜厚としては、1nm～1μm程度である。特に300nm以上の膜厚でも柱状構造が維持されていることが好ましい。また、柱状の部材は、厚さ（長さ）方向に対して実質的に分岐を持たない柱状構造である

## 【0036】

前記構造体は膜状の構造体であることが好ましく、基板上に当該構造体が設けられていてもよい。基板としては、特に限定されるものではないが、石英ガラスなどの絶縁性基板、シリコン基板、ガリウム砒素、あるいはインジウム燐などの半導体基板、アルミニウムなどの金属基板あるいは支持部材としての基板上に上記構造体が形成できるのであれば、フレキシブル基板（例えばポリイミド樹脂など）も用いることができる。基板に対して、略垂直な柱状構造が実現される。

## 【0037】

前記構造体は、非平衡状態で成膜する方法を利用して作製することができる。当該成膜方法としては、スパッタリング法が好ましいが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着（EB蒸着）、イオンプレーティング法をはじめとする任意の非平衡状態で物質を形成する成膜法が適用可能である。スパッタリング法で行う場合には、マグネトロンスパッタリング、RFスパッタリング、ECRスパッタリング、DCスパッタリング法を用いることができる。スパッタリング法で行う場合は、アルゴンガス雰囲気中で反応装置内の圧力を0.2Paから1Pa程度にして成膜を行う。スパッタリングの際には、ターゲット原料として前記第1の材料と第2の材料をそれぞれ別途用意しても良いが、予め所望の割合で第1の材料と第2の材料が焼成されたターゲット材料を用いてもよい。

## 【0038】

基板上に形成される前記構造体は、基板温度を20℃以上300℃以下、好ましくは20℃以上200℃以下、より好適には100℃以上150℃以下で形成されることが好ましい。

## 【0039】

前記構造体から前記柱状物質を除去（ウェットエッチングあるいはドライエッチングなど）することにより複数の柱状の孔を有する多孔体（多孔質体）が形成される。エッチングには、柱状の部材を選択的に除去できればよく、エッチング液としては例えば、磷酸、硫酸、塩酸、硝酸などの酸が好適である。当該除去により形成される多孔体の孔は、互いに連結せず独立していることが好適である。

陽極酸化により上記柱状物質を除去してもよい。

#### 【0040】

上記構造体から多孔体を作製する方法として、第1の成分と第2の成分を含み構成される構造体であって、該第1の成分を含み構成される柱状の部材が、該第2の成分を含み構成される領域に取り囲まれており、且つ該構造体には該第2の成分が、該第1の成分と第2の成分の全量に対して20atomic%以上70atomic%以下の割合で含まれている該構造体を用意する工程、及び該構造体から該柱状の部材を除去する工程を有することが望ましい。

#### 【0041】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明に係る熱電変換材料及びその製造方法の実施の形態を添付図面を参照して詳細に説明する。

##### （熱電変換材料の構成）

図1は、本実施形態の熱電変換材料の一例を示す概略図である。この例では数nm（ナノメートル）から数十nmサイズの径をもつ熱電物質の量子細線（以下、ナノワイヤ）を基板上の細孔内に形成した熱電変換材料の例を示している。図1において、11が膜状の熱電変換材料であり、12が熱電変換材料11を構成しているナノワイヤ化した熱電物質（以下、必要に応じ「ナノワイヤ」と呼ぶ）、13が基板、14が多孔体である。

#### 【0042】

このうち、ナノワイヤ12は、多孔体14内に形成されている。このナノワイヤ12は、図1に示されているように多孔体14によって互いに分離されており、また、基板13に対して垂直またはほぼ垂直に形成されている。ナノワイヤ12の形状は、図1に示されているように柱状形状である。また、ナノワイヤ12の直径（膜面から見たナノワイヤ12の平均直径を示す）は、0.5nm以上15nm未満であり、ナノワイヤ12の間隔（膜面から見たナノワイヤの平均中心間距離を示す）は、5nm以上20nm未満である。

#### 【0043】

上記熱電変換材料11を構成している多孔体14は、第一の成分を含み構成さ

れる柱状物質が、第一の成分と共晶を形成し得る第二の成分を含み構成される部材中に分散している構造体から、該柱状物質を除去して形成されている。ここで、第一の成分を含み構成される柱状物質は、例えば、アルミニウムを主成分とする材料から構成されている。また、第一の成分と共晶を形成し得る第二の成分を含み構成される部材は、例えば、ゲルマニウム、シリコン、あるいはゲルマニウムとシリコンの混合物からなる。

#### 【0044】

この多孔体14の部材は、シリコン（あるいはその酸化物）あるいはゲルマニウム（あるいはその酸化物）を主成分とすることが好ましい。また、シリコンとゲルマニウムの混合体（あるいはその酸化物）を主成分とすることも可能である。また、多孔体14の部材は、シリコンあるいはゲルマニウム（あるいはそれらの酸化物）を主成分とすることが望ましいが、数から数十atomic%程度のアルミニウム（Al）、酸素（O）、アルゴン（Ar）、窒素（N）、水素（H）などの各種の元素を含有してもよい。

#### 【0045】

また、多孔体14の部材は、非晶質であることが望ましいが、結晶質の部材を含んでいても問題はない。

#### 【0046】

なお、ナノワイヤ12を構成する材料は、典型的にBiSbやBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>などのBi、Sb、Te、Seから構成される合金系結晶であるが、これに限定されるわけではなく、すでにバルクの熱電変換材料として使用されている様々な材料を用いることが可能である。

#### 【0047】

また、図1において、熱電変換材料11は、上記構成に限らず、ナノワイヤ化した熱電物質12を分離している多孔体14を除去した構成であってもよい。

(熱電変換材料の製造方法)

以下、本実施形態にかかる熱電変換材料の製造方法について詳細に説明する。

#### 【0048】

図2は、上記熱電変換材料の製造方法の一実施態様を示す工程図である。図2



に示す熱電変換材料の製造方法は、下記の (a) 工程～ (c) 工程を有する。

【0049】

(a) 工程：第一の成分を含み構成される柱状物質が、第一の成分と共晶を形成し得る第二の成分を含み構成される部材中に分散している構造体を用意する工程。

【0050】

(b) 工程：次に、該柱状物質を除去する工程。

【0051】

(c) 工程：次に、該除去工程により得られる柱状の空孔を有する多孔体の該空孔内に半導体材料を導入する導入工程。

【0052】

図3は、上記熱電変換材料の他の製造方法の他の実施態様を示す工程図である。

【0053】

(a) 工程：第一の成分を含み構成される柱状物質が、第一の成分と共晶を形成し得る第二の成分を含み構成される部材中に分散している構造体を用意する工程。

【0054】

(b) 工程：次に、該柱状物質を除去する工程。

【0055】

(c) 工程：前記部材を化学的処理（例えば、酸化処理）する工程

(d) 工程：次に、該除去工程により得られる柱状の空孔を有する多孔体の該空孔内に半導体材料を導入する導入工程。

【0056】

次に、上記熱電変換材料の製造方法を図面に基づいて説明する。

【0057】

図4は、本実施形態の熱電変換材料の製造方法の一例を示す説明図である。図4の (a) ～ (c) の順に追って説明する。

【0058】

(a) 工程: 第一の成分 41 を含む構成される柱状物質が、第一の成分 41 と共晶を形成し得る第二の成分 44 を含む構成される部材中に分散している構造体を用意する。

#### 【0059】

例えば、マトリックス (第二の成分 44) 内に柱状構造 (第一の成分 41) を形成するアルミニウムとシリコン (あるいはゲルマニウム) を用意し、スパッタリング法などの非平衡状態の物質を形成できる方法により、基板 42 上に構造体である混合膜 (アルミニウムシリコン混合膜あるいはアルミニウムゲルマニウム混合膜) 43 を形成する。

#### 【0060】

このような方法でアルミニウムシリコン混合膜 (あるいはアルミニウムゲルマニウム混合膜) 43 を形成すると、アルミニウムとシリコン (あるいはゲルマニウム) が準安定状態の共晶型組織となり、アルミニウムがシリコン (あるいはゲルマニウム) マトリックス内に数 nm レベルのナノ構造体 (柱状構造体) を形成し、自己組織的に分離する。そのときのアルミニウムはほぼ円柱状形状であり、その孔径は 0.5 nm 以上 ~ 15 nm 未満であり、間隔は 5 nm 以上 20 nm 未満である。

#### 【0061】

なお、アルミニウムとシリコン (あるいはゲルマニウム) の混合膜 43 において、形成される膜 43 中のシリコン (あるいはゲルマニウム) の量は、アルミニウムとシリコン (あるいはゲルマニウム) の全量に対して 20 ~ 70 atomic% であり、好ましくは 25 ~ 65 atomic%、さらに好ましくは 30 ~ 60 atomic% である。シリコン量が斯かる範囲内であれば、シリコン (あるいはゲルマニウム) 領域内にアルミニウムの柱状構造体が分散したアルミニウムシリコン混合膜 (あるいはアルミニウムゲルマニウム混合膜) 43 が得られる。

#### 【0062】

上記のアルミニウムとシリコン (あるいはゲルマニウム) の割合を示す atomic% とは、シリコン (あるいはゲルマニウム) とアルミニウムの原子の数の割合を示し、atom% あるいは at% ととも記載され、例えば誘導結合型プラズマ発光

分析法（ICP法）でアルミニウムシリコン混合膜（あるいはアルミニウムゲルマニウム混合膜）43中のシリコン（あるいはゲルマニウム）とアルミニウムの量を定量分析したときの値である。

【0063】

（b）工程：次に、該柱状物質を除去する。

【0064】

例えば、上記のアルミニウムシリコン混合膜（あるいはアルミニウムゲルマニウム混合膜）43中の柱状物質であるアルミニウムを濃硫酸でエッチングし、マトリックス内（ここではシリコンあるいはゲルマニウム）内に細孔46を形成する。これにより基板42上に多孔体45が形成される。

【0065】

なお、上記の多孔体45中の細孔46は、間隔が5nm以上20nm未満、孔径が0.5nm以上15nm未満である。

【0066】

エッチングに用いる溶液は、例えばアルミニウムを溶かしシリコン（あるいはゲルマニウム）をほとんど溶解しない、りん酸、硫酸、塩酸、クロム酸溶液などの酸が挙げられるが、エッチングによる細孔形成に不都合がなければ水酸化ナトリウムなどのアルカリを用いることができ、特に酸の種類やアルカリの種類に限定されるものではない。また、数種類の酸溶液やあるいは数種類のアルカリ溶液を混合したものを用いてもかまわない。またエッチング条件は、例えば、溶液温度、濃度、時間などは、作製する多孔体に応じて、適宜設定することができる。

【0067】

（c）工程：次に、該除去工程により得られる柱状の空孔を有する多孔体の該空孔内に熱電物質（半導体材料）47を導入する。これにより、熱電物質47がナノワイヤ化する。

【0068】

この工程では、多孔体内に、熱電物質47を充填する。例えば、電着によりBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>を細孔に充填する。ここで、充填する熱電物質47は、典型的に材料固有の熱電性能指数が高いBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>などであるが、これに限定されるわけではな

く、すでにバルクの熱電変換材料として使用されている様々な材料を用いることが可能である。

#### 【0069】

細孔内に材料を充填する方法としては、電着が好ましいが触媒反応法、さらにはVLS法などでも可能である。

#### 【0070】

##### 【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

(実施例1: 第1の材料A1、第2の材料Si)

本実施例では、多孔体(多孔質体)の母材となる構造体(混合膜)として、シリコンに周囲を囲まれたアルミニウム構造体部分が円柱状構造であり、その径 $2r$ が3nmであり、間隔 $2R$ が7nm、長さ $L$ が200nmであるアルミニウム細線を得た。

#### 【0071】

まず、このアルミニウム細線の作製方法を説明する。

#### 【0072】

ガラス基板上に、RFマグネトロンスパッタリング法を用いて、シリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して55atomic%含んだアルミニウムシリコン混合膜を約200nm形成する。ターゲットには、4インチのアルミニウムターゲット上に15mm角のシリコンチップ13を8枚おいたものを用いた。スパッタ条件は、RF電源を用いて、Ar流量: 50sccm、放電圧力: 0.7Pa、投入電力: 1kWとした。また、基板温度は室温とした。

#### 【0073】

なお、ここではターゲットとして、アルミニウムターゲット上にシリコンチップを8枚置いたものを用いたが、シリコンチップの枚数はこれに限定されるものではなく、スパッタ条件により変化し、アルミニウムシリコン混合膜の組成が約55atomic%近辺になれば良い。また、ターゲットはアルミニウムターゲット上にシリコンチップを置いたものに限定したものではなく、シリコンターゲット上にアルミニウムチップを置いたものでも良いし、シリコンとアルミニウム

の粉末を焼結したターゲットを用いても良い。

#### 【0074】

次に、このようにして得られたアルミニウムシリコン混合膜を ICP（誘導結合型プラズマ発光分析）にて、シリコンのアルミニウムとシリコンの全量に対する分量（atomic %）を分析した。その結果、シリコンのアルミニウムとシリコンの全量に対する分量は約 55 atomic % であった。なお、ここでは測定の都合上、基板として、カーボン基板上に堆積したアルミニウムシリコン混合膜を用いた。

#### 【0075】

FE-SEM（電界放出走査型電子顕微鏡）にて、アルミニウムシリコン混合膜を観察した。基板真上方向から見た表面の形状は、シリコンに囲まれた円形のアルミニウムナノ構造体が二次元的に配列していた。アルミニウムナノ構造体部分の孔径は 3 nm であり、その平均中心間隔は 7 nm であった。また、断面を FE-SEM にて観察した所、高さは 200 nm であり、それぞれのアルミニウムナノ構造体部分はお互いに独立していた。

#### 【0076】

また、X線回折法でこの試料を観察した所、結晶性を示すシリコンのピークは確認できず、シリコンは非晶質であった。

#### 【0077】

従って、シリコンに周囲を囲まれた間隔  $2R$  が 7 nm、径  $2r$  が 3 nm、高さ  $L$  が 200 nm のアルミニウム細線を含んだアルミニウムシリコンナノ構造体を作製することができた。

#### 【0078】

（比較例）

上記実施例に対する比較試料 A として、ガラス基板上に、スパッタ法を用いて、シリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して 15 atomic % 含んだアルミニウムシリコン混合膜を約 200 nm 形成した。ターゲットには、4 インチのアルミニウムターゲット上に 15 mm 角のシリコンチップ 13 を 2 枚おいたものを用いた。スパッタ条件は、RF 電源を用いて、Ar 流量：50 sccm、

放電圧力: 0.7 Pa、投入電力: 1 kWとした。また、基板温度は室温とした。

#### 【0079】

FE-SEM (電界放出走査型電子顕微鏡) にて、比較試料Aを観察した。基板真上方向から見た表面の形状は、アルミニウム部分は円形状にはなっておらず、縄状になっていた。即ち、アルミニウムの柱状構造体がシリコン領域内に均質に分散した微細構造体となっていなかった。さらに、その大きさは10 nmを遥かに超えていた。また、断面をFE-SEMにて観察した所、アルミニウム部分の幅は15 nmを超えていた。なお、このようにして得られたアルミニウムシリコン混合膜をICP (誘導結合型プラズマ発光分析) にて、シリコンのアルミニウムとシリコンの全量に対する分量 (atomic %) を分析した。その結果、シリコンのアルミニウムとシリコンの全量に対する分量は約15 atomic %であった。

#### 【0080】

さらに、比較試料Bとして、ガラス基板上に、スパッタ法を用いて、シリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して75 atomic %含んだアルミニウムシリコン混合膜を約200 nm形成した。ターゲットには、4インチのアルミニウムターゲット上に15 mm角のシリコンチップ13を14枚おいたものを用いた。スパッタ条件は、RF電源を用いて、Ar流量: 50 sccm、放電圧力: 0.7 Pa、投入電力: 1 kWとした。また、基板温度は室温とした。

#### 【0081】

FE-SEM (電界放出走査型電子顕微鏡) にて、比較試料Bを観察した。基板真上方向から見た試料表面には、アルミニウム部分を観察することができなかった。また、断面をFE-SEMにて観察しても、明確にアルミニウム部分を観察することができなかった。なお、このようにして得られたアルミニウムシリコン混合膜をICP (誘導結合型プラズマ発光分析) にて、シリコンのアルミニウムとシリコンの全量に対する分量 (atomic %) を分析した。その結果、シリコンのアルミニウムとシリコンの全量に対する分量は約75 atomic %であった。

## 【0082】

また、比較試料Aを作製した場合と、シリコンチップの枚数の条件のみを変え、アルミニウムシリコン混合体の全量に対するシリコンの割合が、20 atomic %、35 atomic %、50 atomic %、60 atomic %、70 atomic %である試料を作製した。アルミニウムの柱状構造体がシリコン領域内に均質に分散した微細構造体となっている場合を○、なっていない場合を×としたものを以下に示す。

## 【0083】

【表1】

シリコンの割合 (atomic%)	微細構造体
15 (比較試料A)	×
20	○
25	○
35	○
50	○
55	○
60	○
65	○
70	○
75 (比較試料B)	×

このように、アルミニウムとシリコンの全量に対するシリコン含有量を、20 atomic %以上70 atomic %以下に調整することで、作製されたアルミニウムナノ構造体の孔径の制御が可能であり、また、直線性に優れたアルミニウム細線の作製が可能になる。なお、構造の確認には、SEMの他にもTEM（透過型電子顕微鏡）等を利用するのがよい。なお、上記含有量に関しては上記シリコンに代えてゲルマニウム、あるいはシリコンとゲルマニウムの混合物を用いても同様であった。

## 【0084】

さらに、比較試料Cとして、ガラス基板上に、スパッタ法を用いて、シリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して55 atomic %含んだアルミニウムシリコン混合膜を約200 nm形成した。ターゲットには、4インチのアルミニウムターゲット上に15 mm角のシリコンチップ13を8枚おいたものを用いた。スパッタ条件は、RF電源を用いて、Ar流量: 50 sccm、放電圧力: 0.7 Pa、投入電力: 1 kWとした。また、基板温度は250℃とした。

## 【0085】

FE-SEM (電界放出走査型電子顕微鏡) にて、比較試料Cを観察した。基板真上方向から見た試料表面には、アルミニウムとシリコンの明瞭な境界を確認することができなかった。つまり、アルミニウムナノ構造体を確認することができなかった。即ち、基板温度が高すぎると、より安定な状態に変化してしまうため、このようなアルミニウムナノ構造体を形成する膜成長ができていないと思われる。

## 【0086】

なお、柱状の部材が分散した構造体を得る為に、ターゲットの組成をAl : Si = 55 : 45などに設定することも好ましい形態である。

## (実施例2)

本実施例は、柱状の空孔を有する多孔体の部材が非晶質シリコンであり、該空孔内に充填された半導体がBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>である熱電変換材料を形成した例を示す。

## 【0087】

まず、熱電物質であるBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>を電着する為の電極としてタンゲステンを20 nm堆積したシリコン基板上に、マグネトロンスパッタ法を用いて、アルミニウムとシリコンの全量に対してシリコンを37 atomic %含んだアルミニウムシリコン混合膜を約200 nmの厚さに形成した。ターゲットには、直径が4インチ (101.6 mm) の円形のアルミニウムターゲット上に、15 mm角のシリコンチップを6枚置いたものを用いた。スパッタ条件は、RF電源を用いて、Ar流量: 50 sccm、放電圧力: 0.7 Pa、投入電力: 1 kWとした。また、基板温度は室温 (25℃) とした。



## 【0088】

得られたアルミニウムシリコン混合膜をFE-SEM (Field Emission - Scanning Electron Microscope: 電界放出走査型電子顕微鏡) にて観察したところ、基板斜め上方向から見た表面の形状は、図4 (a) に示すように、シリコン領域に囲まれた円形のアルミニウム柱状構造体が二次元的に配列していた。アルミニウム柱状構造体部分の孔径は5 nmであり、その平均中心間隔は8 nmであった。また、断面をFE-SEMにて観察したところ、それぞれのアルミニウム柱状構造体はお互いに独立していた。

## 【0089】

次に、上記のように作製したアルミニウムシリコン混合膜を98%濃硫酸溶液中にて24時間浸し、アルミニウム柱状構造部分のみを選択的にエッチングして細孔を形成した。この結果、シリコンを主成分とした部材で構成された多孔体を作製された。

## 【0090】

このように濃硫酸エッチングしたアルミニウムシリコン混合膜 (シリコンを主成分とした部材で構成された多孔体) をFE-SEMにて観察したところ、基板斜め上方向から見た表面の形状は、図4 (b) のように、シリコンの部材に囲まれた細孔が二次元的に配列していた。細孔の孔径は5 nmであり、その平均間隔は約8 nmであった。

## 【0091】

次に、上記のように作製したシリコンを主成分とした部材で構成された多孔体に対して、半導体材料である $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ を細孔中に充填した。ここでは、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ の電着には、硝酸1 mol/l内にBiとTeを溶かしたものを用いた。電着は、以上の溶液中にて参照極としてAg/AgClを用いて、-1.0 Vで行った。その後、細孔から溢れた $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ を研磨により除去した。

## 【0092】

このように作製された多孔体内に形成された $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ナノワイヤをFE-SEMにて観察したところ、基板斜め上方向から見た表面の形状は、図5に示す基板52上に形成された熱電変換材料53において、シリコンを主成分とした部材

からなる多孔体 54 に囲まれた  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ナノワイヤ 57 が二次元的に配列していた。また、基板断面から見たナノワイヤ 57 は、柱状構造を示していた。このナノワイヤ 57 の平均的な直径は 5 nm であり、隣接するナノワイヤ 57 の平均的な中心間隔は約 8 nm であった。

(実施例 3)

本実施例は、柱状の空孔を有する多孔体の部材の主成分が酸化シリコンであり、該空孔内に充填された半導体が  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  である熱電変換材料を形成した例を示す。

【0093】

まず、熱電物質である  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  を電着する為の電極としてタングステンを 20 nm 堆積したシリコン基板上に、マグネトロンスパッタ法を用いて、アルミニウムとシリコンの全量に対してシリコンを 37 atomic% 含んだアルミニウムシリコン混合膜を約 200 nm の厚さに形成した。ターゲットには、直径が 4 インチ (101.6 mm) の円形のアルミニウムターゲット上に、15 mm 角のシリコンチップを 6 枚置いたものを用いた。スパッタ条件は、RF 電源を用いて、Ar 流量: 50 sccm、放電圧力: 0.7 Pa、投入電力: 1 kW とした。また、基板温度は室温 (25℃) とした。

【0094】

得られたアルミニウムシリコン混合膜を FE-SEM にて観察したところ、基板斜め上方向から見た表面の形状は、前述の図 4 (a) に示すように、シリコン領域に囲まれた円形のアルミニウム柱状構造体が二次元的に配列していた。アルミニウム柱状構造体部分の孔径は 5 nm であり、その平均中心間隔は 8 nm であった。また、断面を FE-SEM にて観察したところ、それぞれのアルミニウム柱状構造体はお互いに独立していた。

【0095】

次に、上記のようにアルミニウムとシリコンの全量に対してシリコンを 37 atomic% 含んだアルミニウムシリコン混合膜を陽極酸化装置を用いて、陽極酸化処理を施し、酸化シリコンを主成分とする部材で構成された多孔体を形成した。陽極酸化で使う電解液は 7 mol/l に調節した硫酸水溶液を用い、恒温槽により

溶液を 20℃に保持し、陽極酸化電圧は 5 V とした。この結果、酸化シリコンを主成分とした部材で構成された多孔体が作製された。

#### 【0096】

このように酸化シリコンを主成分とした部材で構成された多孔体を FE-SEM にて観察したところ、基板斜め上方向から見た表面の形状は、酸化シリコンを主成分とする部材に囲まれた細孔が二次元的に配列していた。細孔部の平均孔径は約 4 nm であり、その平均間隔は約 8 nm であった。また、断面を FE-SEM にて観察したところ、それぞれの細孔は酸化シリコンを主成分とする部材により隔たれており、互いに独立していた。

#### 【0097】

次に、陽極酸化により酸化された熱電物質である  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  を電着する為の電極であるタングステンを還元する為に、水素雰囲気中で 500℃、2 時間熱処理した。

#### 【0098】

次に、このように作製した酸化シリコンを主成分とした部材で構成された多孔体に対して、半導体材料である  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  を多孔体中に充填し、多孔体内に  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ナノワイヤを形成した。ここでは、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の電着には、硝酸 1 mol/l 内に Bi と Te を溶かしたものを用いた。電着は、以上の溶液中にて参照極として  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  を用いて、-1.0 V で行った。その後、細孔から溢れた  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  を研磨により除去した。

#### 【0099】

このように作製された多孔体内に形成された  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ナノワイヤを FE-SEM にて観察したところ、基板斜め上方向から見た表面の形状は、図 6 に示すように、基板 62 上に形成された熱電変換材料 63 において、酸化シリコンを主成分として構成された多孔体 64 に囲まれた  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ナノワイヤ 67 が二次元的に配列していた。また、基板断面から見たナノワイヤ 67 は、柱状構造を示していた。ナノワイヤ 67 の平均的な直径は 4 nm であり、隣接するナノワイヤ 67 の平均的な中心間隔は約 8 nm であった。

(実施例 4)

本実施例は、柱状の空孔を有する多孔体の部材がゲルマニウムであり、該空孔内に充填された半導体が  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  である熱電変換材料を形成した例を示す。

#### 【0100】

まず、熱電物質である  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  を電着する為の電極としてタンゲステンを 20 nm 堆積したシリコン基板上に、マグネトロンスパッタ法を用いて、アルミニウムとゲルマニウムの全量に対してゲルマニウムを 37 atomic% 含んだアルミニウムゲルマニウム混合膜を約 200 nm の厚さに形成した。ターゲットには、直径が 4 インチ (101.6 mm) の円形のアルミニウムターゲット上に、15 mm 角のゲルマニウムチップを 4 枚置いたものを用いた。スパッタ条件は、RF 電源を用いて、Ar 流量: 50 sccm、放電圧力: 0.7 Pa、投入電力: 300 W とした。また、基板温度は室温 (25℃) とした。

#### 【0101】

得られたアルミニウムゲルマニウム混合膜を FE-SEM にて観察したところ、基板斜め上方向から見た表面の形状は図 4 (a) のように、ゲルマニウム領域に囲まれた断面がほぼ円形のアルミニウム柱状構造体が二次元的に配列していた。アルミニウム柱状構造体部分の孔径は 10 nm であり、その平均中心間隔は 15 nm であった。

#### 【0102】

次に、上記のようにアルミニウムとゲルマニウムの全量に対してゲルマニウムを 37 atomic% 含んだアルミニウムゲルマニウム混合膜を 98% 濃硫酸溶液中にて 24 時間浸し、アルミニウム柱状構造部分のみを選択的にエッチングして細孔を形成した。この結果、ゲルマニウムを主成分とする部材で構成された多孔体が作製された。

#### 【0103】

このように濃硫酸エッチングしたアルミニウムゲルマニウム混合膜 (ゲルマニウムを主成分とする部材で構成された多孔体) を FE-SEM にて観察したところ、基板斜め上方向から見た表面の形状は、図 4 (b) のように、ゲルマニウム領域に囲まれた細孔が二次元的に配列していた。細孔の孔径  $2r$  は 10 nm であり、その平均間隔は約 15 nm であった。この結果、ゲルマニウムを主成分とし

た部材で構成された多孔体が形成された。また、作製した試料をX線回折法で測定したところ、ゲルマニウムは非晶質であった。

#### 【0104】

次に、このように作製したゲルマニウムを主成分とした部材で構成された多孔体に対して、半導体材料を充填した。ここでは、多孔体に対して $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ を充填し、多孔体内に $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ナノワイヤを形成した。ここでは、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ の電着には、硝酸1mol/l内にBiとTeを溶かしたものを用いた。電着は、以上の溶液中にて参照極として $\text{Ag}/\text{AgCl}$ を用いて、 $-1.0\text{V}$ で行った。その後、細孔から溢れた $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ を研磨により除去した。

#### 【0105】

このように作製された多孔体内に形成された $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ナノワイヤをFE-SEMにて観察したところ、基板斜め上方向から見た表面の形状は、図7に示す基板72上に形成された熱電変換材料73において、ゲルマニウムを主成分として構成された多孔体74に囲まれた $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ナノワイヤ77が二次元的に配列していた。また、基板断面から見たナノワイヤ77は、柱状構造を示していた。このナノワイヤ77の平均的な直径は10nmであり、隣接するナノワイヤ77の平均的な中心間隔は約15nmであった。

#### (実施例5)

本実施例は、柱状の空孔を有する多孔体の部材の主成分が酸化ゲルマニウムであり、該空孔内に充填された半導体材料が $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ である熱電変換材料を形成した例を示す。

#### 【0106】

まず、タンゲステンを20nm堆積したシリコン基板上に、マグネトロンスパッタ法を用いて、アルミニウムとゲルマニウムの全量に対してゲルマニウムを37atomic%含んだアルミニウムゲルマニウム混合膜を約200nmの厚さに形成した。ターゲットには、直径が4インチ(101.6mm)の円形のアルミニウムターゲット上に、15mm角のゲルマニウムチップを4枚置いたものを用いた。スパッタ条件は、RF電源を用いて、Ar流量：50sccm、放電圧力：0.7Pa、投入電力：300Wとした。また、基板温度は室温(25℃)とした

## 【0107】

得られたアルミニウムゲルマニウム混合膜をFE-SEMにて観察したところ、基板斜め上方向から見た表面の形状は、図4(a)に示すように、ゲルマニウム領域に囲まれた断面がほぼ円形のアルミニウム柱状構造体が二次元的に配列していた。アルミニウム柱状構造体部分の孔径は10 nmであり、その平均中心間隔は15 nmであった。

## 【0108】

次に、上記のようなアルミニウムとゲルマニウムの全量に対してゲルマニウムを37 atomic%含んだアルミニウムゲルマニウム混合膜をりん酸5 wt %溶液中にて8時間浸し、アルミニウム柱状構造部分のみを選択的にエッチング及びゲルマニウムの水溶液酸化を行い、細孔を形成した。この結果、酸化ゲルマニウムを主成分とする部材で構成された多孔体が作製された。

## 【0109】

このようにりん酸エッチングしたアルミニウムゲルマニウム混合膜（ゲルマニウムを主成分とする部材で構成された多孔体）をFE-SEMにて観察したところ、基板斜め上方向から見た表面の形状は、ゲルマニウム領域に囲まれた細孔が二次元的に配列していた。細孔の孔径は9 nmであり、その平均間隔は約15 nmであった。その結果、酸化ゲルマニウムを主成分とした部材で構成された多孔体が形成された。また、作製した試料をX線回折法で測定したところ、酸化ゲルマニウムは非晶質であった。

## 【0110】

次に、このように作製した酸化ゲルマニウムを主成分とした部材で構成された多孔体に対して、半導体材料を充填した。ここでは、多孔体に対して $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ を充填し、多孔体内に $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ナノワイヤを形成した。ここでは、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ の電着には、硝酸1 mol/l内にBiとTeを溶かしたものを用いた。電着は、以上の溶液中にて参照極として $\text{Ag}/\text{AgCl}$ を用いて、-1.0 Vで行った。その後、細孔から溢れた $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ を研磨により除去した。

## 【0111】

このように作製された多孔体内に形成された $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ナノワイヤをFE-SEMにて観察したところ、基板斜め上方向から見た表面の形状は、図8に示す基板82上に形成された熱電変換材料83において、酸化ゲルマニウムを主成分として構成された多孔体84に囲まれた $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ナノワイヤ87が二次元的に配列していた。また、基板断面から見たナノワイヤ87は柱状構造を示していた。このナノワイヤ87の平均的な直径は9 nmであり、隣接するナノワイヤ87の平均的な中心間隔は約15 nmであった。

#### 【0112】

上記の各実施例に示した様に、本発明は、第一の成分を含み構成される柱状物質が、第一の成分と共晶を形成し得る第二の成分を含み構成される部材中に分散している構造体から、該柱状物質を除去して形成されている多孔体内に、熱電物質である半導体材料を充填することで、直径が0.5 nm以上15 nm未満である熱電物質ナノワイヤを高密度（ナノワイヤの中心間隔が20 nm未満）に形成した熱電変換材料を形成できる。

#### 【0113】

また、多孔体を形成する部材は、シリコンやゲルマニウムなどの様々な部材を使用できる。

#### 【0114】

次に、上記実施形態及び各実施例で得られた熱電変換材料を用いた熱電変換デバイスを図9に基づいて説明する。図9に示す熱電変換デバイスは、既知のバルク状態の熱電変換デバイスと同様に、ペルチェ効果を利用して材料に電流を流すことによりその材料の一端で発熱、その他端で吸熱を行い冷却と加熱を同時に行う冷却器・温度制御装置等のデバイスや、その逆に材料の両端で温度差を与えることにより、起電力（熱起電力）を発生させる熱電発電機等のデバイスに適用されるものである。

#### 【0115】

図9において、熱電変換デバイスは、多孔体101内に形成されたp型の半導体材料（熱電物質）のナノワイヤ102を有する熱電変換材料（以下、「p型材料」）103と、多孔体101内に形成されたn型の半導体材料（熱電物質）の

ナノワイヤ104を有する熱電変換材料（以下、「n型材料」）105とを一对にした素子（ $\pi$ 型素子）を多数個直列に接続してユニット化したものである（図の例では1個の $\pi$ 型素子のみ示している）。なお、図9において、106はp型材料103の一端側（以下、低温側）に設けられる電極、107はn型材料105の一端側（以下、低温側）に設けられる側電極、108は両材料103、105の他端側（以下、高温側）に設けられる電極を示す。

#### 【0116】

ここで、上記熱電変換デバイスをペルチェ効果を利用したデバイスに適用する場合、両電極106、107間に図示しない電源を接続し、その電源からp型材料103、n型材料105に電流を流す。これにより、両材料103、105中のナノワイヤ102、104を通じ電気から熱エネルギーへの熱電変換が行われ、両材料103、105の低温側では発熱（加熱）され、その高温側では吸熱（例冷却）される。

#### 【0117】

また、上記熱電変換デバイスを熱電発電で用いる場合、p型材料103、n型材料105の低温側を図示しない冷却源により冷却、又はその高温側を図示しない熱源により加熱、あるいは両方を同時に行うことにより、その両材料103、105中に温度差を与える。これにより、ナノワイヤ102、104を通じ熱エネルギーから電気への熱電変換が行われ、両電極106、107間に熱起電力が発生する。

なお、本発明は、代表的に例示した上述の実施形態とその各実施例及びその適用例に限定されるものではなく、当業者であれば、特許請求の範囲の記載内容に基づき、その要旨を逸脱しない範囲内で種々の態様に変形、変更することができる。これらの変更例や変形例も本発明の権利範囲に属するものである。

#### 【0118】

##### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば新規な熱電変換素子を提供することができる。

##### 【図面の簡単な説明】



## 【図 1】

本発明の実施形態に係る熱電変換材料の構成を示す概略図である。

## 【図 2】

本発明の実施形態に係る熱電変換材料の製造方法を示す工程図である。

## 【図 3】

本発明の実施形態に係る熱電変換材料の他の製造方法を示す工程図である。

## 【図 4】

(a) ~ (c) は、本発明の実施形態に係る熱電変換材料の製造方法を示す説明図である。

## 【図 5】

実施例 2 の熱電変換材料を示す概略図である。

## 【図 6】

実施例 3 の熱電変換材料を示す概略図である。

## 【図 7】

実施例 4 の熱電変換材料を示す概略図である。

## 【図 8】

実施例 5 の熱電変換材料を示す概略図である。

## 【図 9】

本発明の実施形態及び各実施例の熱電変換材料を用いた熱電変換デバイスの一例を示す概略図である。

## 【符号の説明】

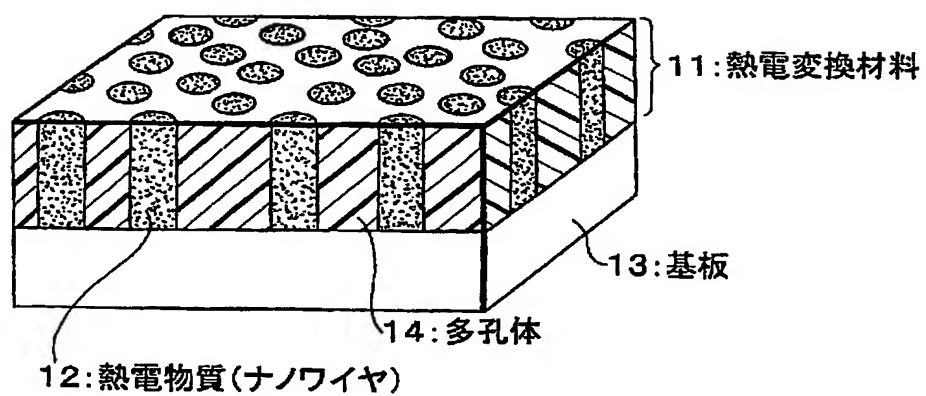
- 11、43、53、63、73、83 熱電変換材料
- 12、47、57、67、77、87 熱電物質（ナノワイヤ）
- 13、42、52、62、72、82、94 基板
- 14、45、54、64、74、84 多孔体
- 41 第一の成分（アルミニウム）
- 43 混合膜
- 44 第一の成分と共晶を形成し得る第二の成分
- 46 細孔

- 9 1 独立した細孔
- 9 2 独立してない細孔
- 9 3 陽極酸化アルミナ

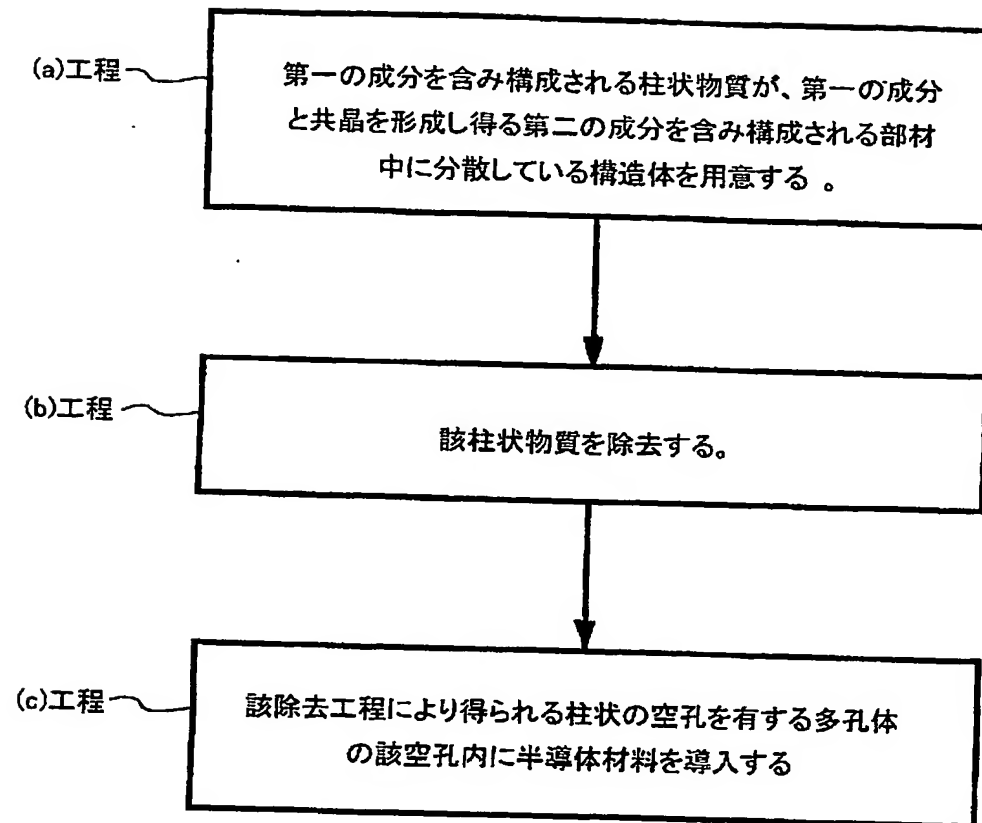
【書類名】

図面

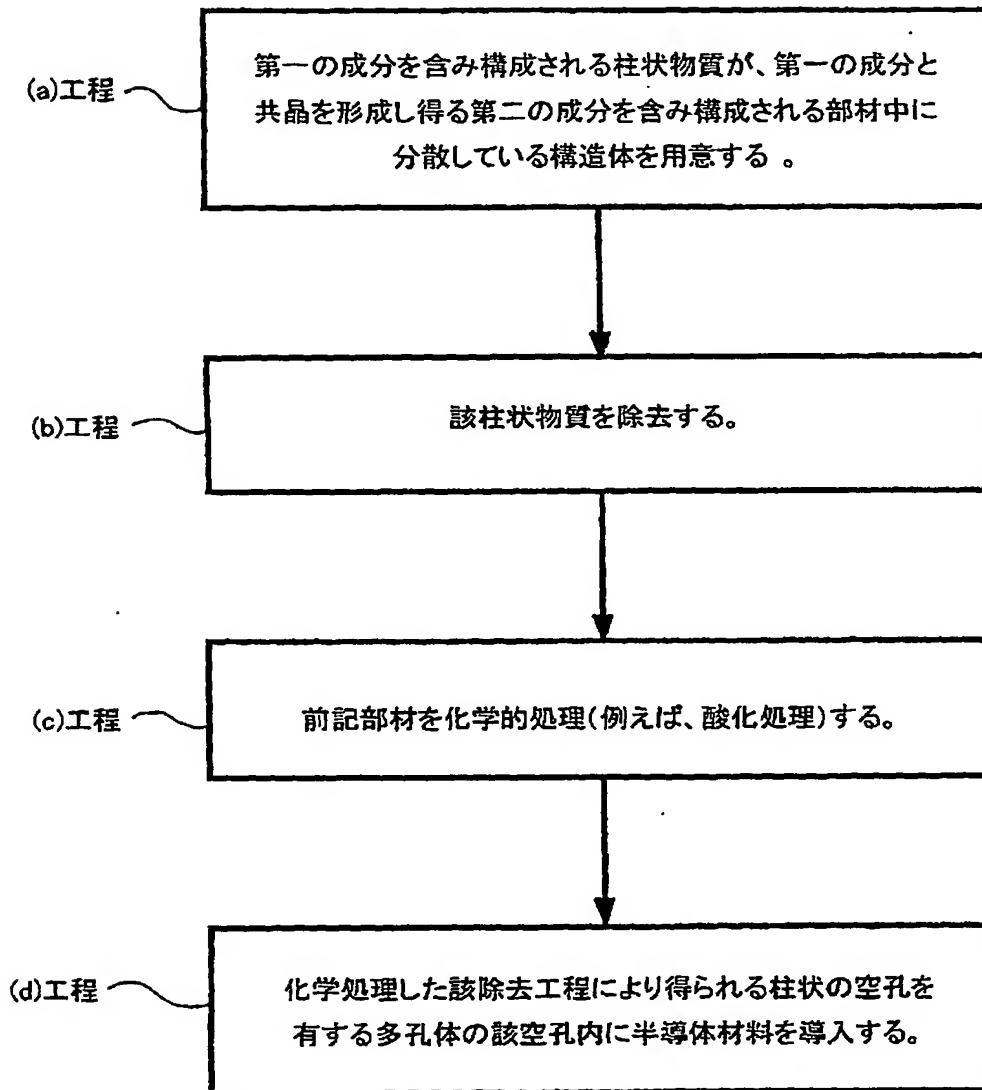
【図 1】



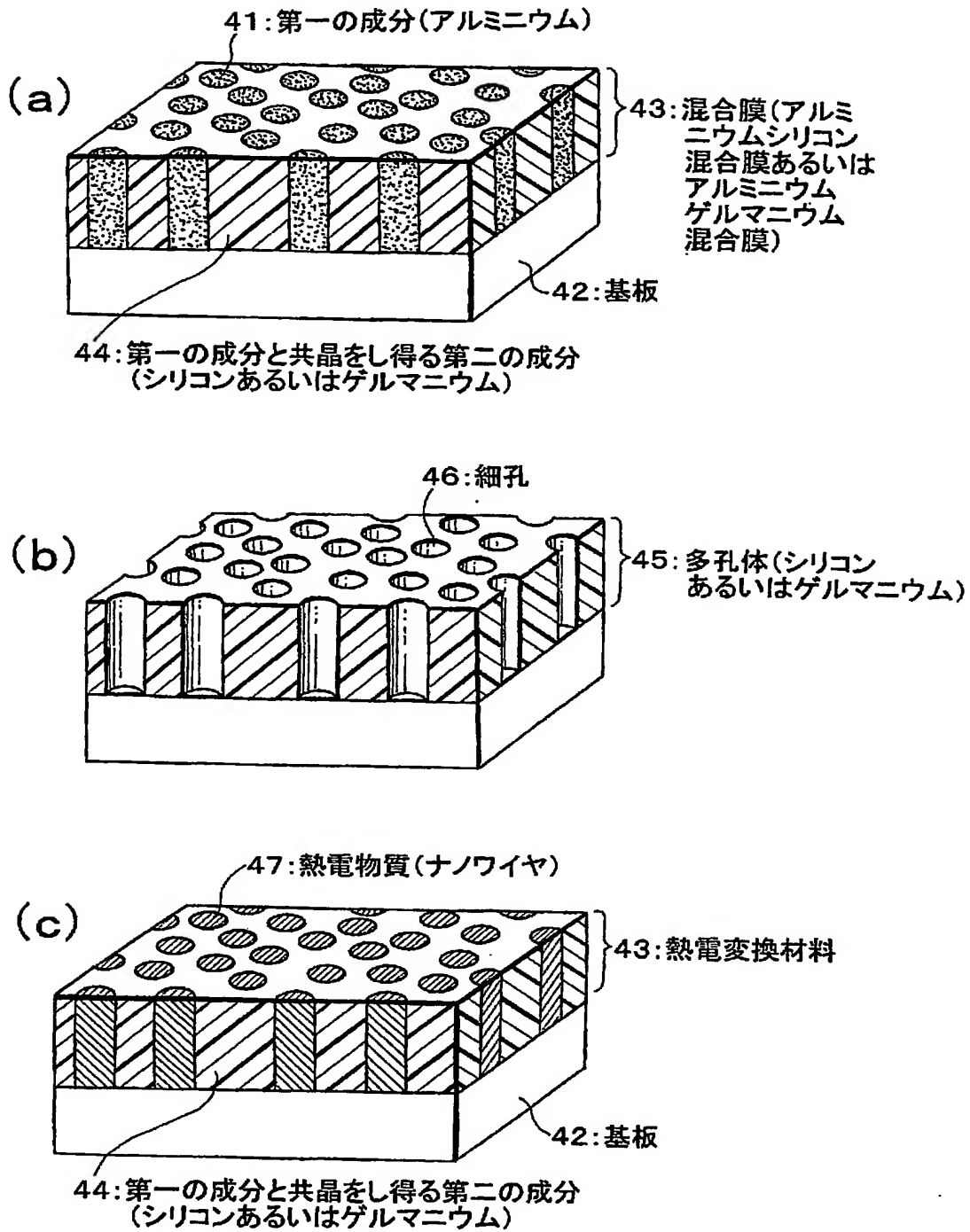
【図 2】



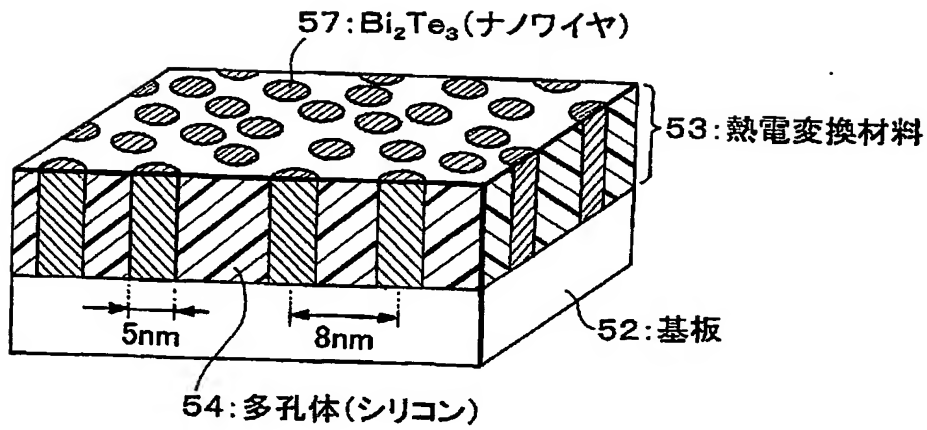
【図 3】



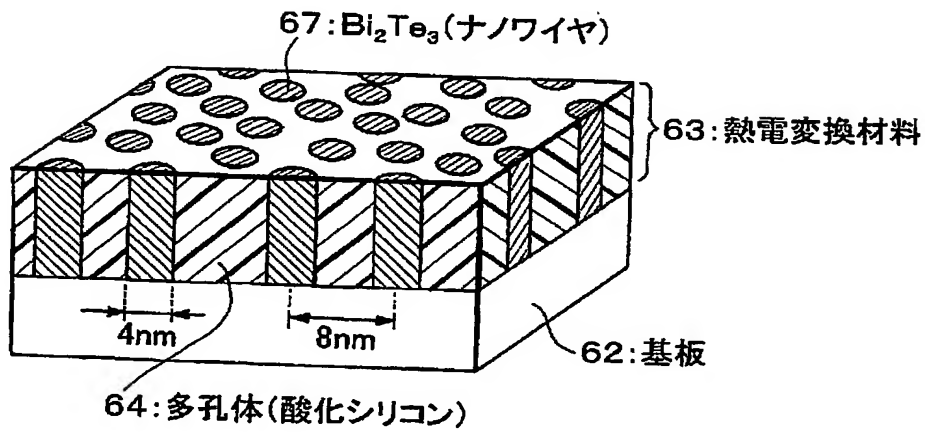
【図 4】



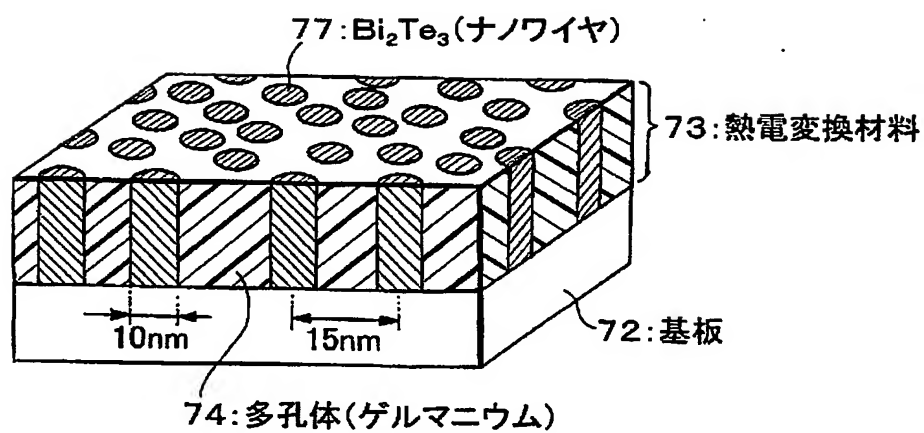
【図 5】



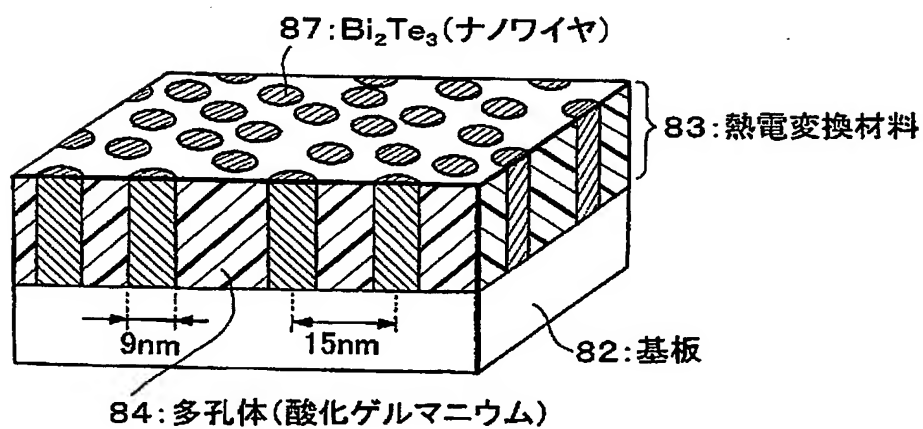
【図 6】



【図 7】

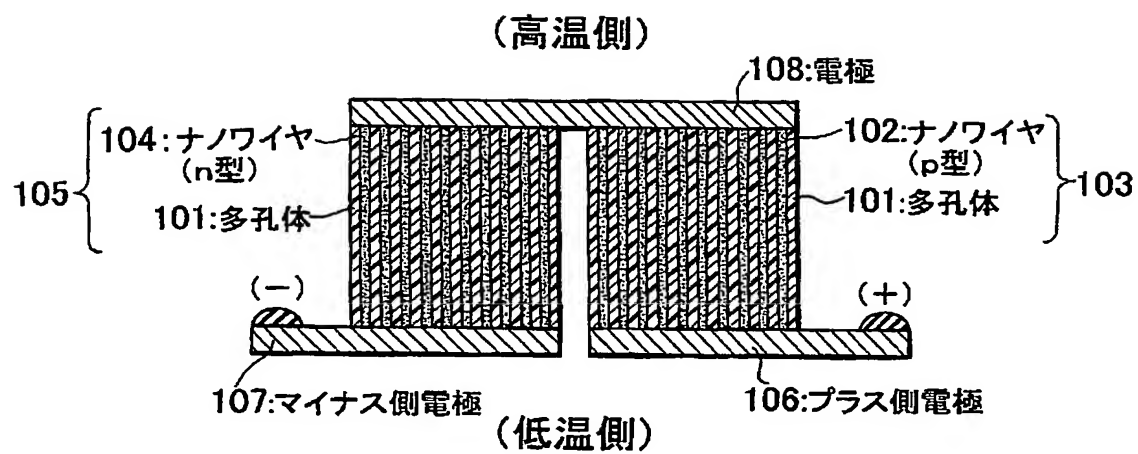


【図 8】





【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 より径の細いナノワイヤ化した熱電物質を形成することで、性能指数を大幅に増加させた新規な構造の熱電物質を従来より高密度に形成した熱電変換材料を提供する。

【解決手段】 熱電変換材料 43 は、多孔体 45 の柱状の細孔 46 内に熱電物質（半導体材料） 47 を導入して得られるナノワイヤから成る。多孔体 45 は、第一の成分（例えば、アルミニウム） 41 を含む構成される柱状物質が、第一の成分 41 と共晶を形成し得る第二の成分（例えば、シリコン、ゲルマニウム、あるいはゲルマニウムとシリコンの混合物） 44 を含む構成される部材中に分散している構造体から、柱状物質を除去して形成されている。ナノワイヤとしての熱電物質 47 の平均直径は、0.5 nm 以上 15 nm 未満であり、ナノワイヤの間隔は、5 nm 以上 20 nm 未満である。

【選択図】 図 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000001007]

1. 変更年月日

1990年 8月30日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名

キャノン株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**